



PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D04H 1/64, D06M 14/26, A61L 15/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/33878</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. December 1995 (14.12.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02114</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juni 1995 (03.06.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 20 088.9 9. Juni 1994 (09.06.94) DE</p> <p>(71) Anmelder: CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Stockhausen GmbH, Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).</p> <p>(72) Erfinder: HOUBEN, Jochen; Margeritenstrasse 209, D-47906 Kempen (DE). HERRMANN, Edgar; Kempener Strasse 26, D-41334 Nettetal (DE). DAHMEN, Kurt; Von-Velsen- Strasse 6, D-41239 Mönchengladbach (DE).</p> <p>(74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-50667 Köln (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD OF PRODUCING A WATER-ABSORBING FLAT ARTICLE AND USE THEREOF</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES WASSERABSORBIERENDEN FLÄCHENGEBILDES UND VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a process for producing water-absorbing flat articles made from a water-absorbing polymer and a prefabricated fibre wool. The prefabricated fibre wool is impregnated with a solution containing partially neutralised acrylic acid and at least one cross-linking agent before being pressed to a specified coating volume, the monomer solution which has thus been applied to the fibre wool carrier then being polymerised. The proposed process is characterised by the fact that the polymerisation is carried out in the presence of radical initiators which can be non-heat activated as well as at least one heat-activated radical forming agent. By using a heat-activated radical forming agent as well in the polymerisation process, products can be obtained with a low residual monomer content, better water absorption under pressure and higher retention, while at the same time making it possible to use a technically simple and economic manufacturing method. The heat-activated initiator component can be added to the monomer solution or applied to the carrier in quantities of between 0.01 and 0.5 mol % in relation to the monomer which is to be polymerised.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden Flächengebilden, die aus einem wasserabsorbierenden Polymer und einem vorfabrizierten Faservlies bestehen, wobei das vorfabrizierte Faservlies mit einer Lösung, welche teilneutralisierte Acrylsäure und mindestens einen Vernetzer enthält, getränkt wird, auf eine bestimmte Beschichtungsmenge abgequetscht und anschließend die so auf den Faservlies-Träger aufgetragene Monomerlösung polymerisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von nicht thermisch aktivierbaren, radikalischen Initiatoren sowie zusätzlich wenigstens eines thermisch aktivierbaren Radikalbildners durchgeführt wird. Durch die Mitverwendung eines thermisch aktivierbaren Radikalbildners bei der Polymerisation werden Produkte mit geringerem Restmonomerengehalt, besserer Wasseraufnahme unter Druck und höherer Retention bei gleichzeitig technisch einfacher und wirtschaftlicher Herstellungsweise erhalten. Der thermisch aktivierbare Starteranteil kann der Monomerlösung zugesetzt oder auf den Träger in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Molprozent, bezogen auf zu polymerisierendes Monomer, aufgebracht werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Flächengebildes und Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden Flächengebilden, welche aus einem wasserabsorbierenden Polymer und einem vorfabrizierten Nonwoven (Faservlies) bestehen. Das vorfabrizierte Nonwoven wird mit einer Lösung von teilneutralisierter Acrylsäure getränkt, auf eine bestimmte Beschichtungsmenge abgequetscht und anschließend wird die so auf dem Trägermaterial aufgebraachte Monomerlösung polymerisiert, wobei sich das gebildete Polymer und das vorgefertigte Nonwoven innigst verbinden.

Die bisher zur Herstellung dieser In-Situ-Polymerisate beschriebenen Verfahren weisen allesamt den Nachteil auf, daß nach Beendigung der eigentlichen Polymerisation noch ein großer Teil der Monomeren in nichtumgesetzter Form vorliegt. Da diese Monomeren toxikologisch bedenklich sind, werden sie in einem Folgeschritt umgesetzt oder anders entfernt. Dabei bilden sich jedoch im allgemeinen nicht die erwünschten vernetzten Polyacrylate, sondern lineare Polymerketten von mittlerem Molgewicht, die löslich sind und die zur Wasseraufnahme insbesondere unter Druck oder zur Wasser-Retention unter Druck nicht beitragen können. Ferner haben diese Anteile die anwendungstechnisch unerwünschte Eigenschaft, ein schleimiges Gefühl des In-Situ-Polymerisats nach der Wasseraufnahme zu verursachen. Auch die Verwendung von einem oder mehreren rein thermisch aktivierbaren Startern, vorgeschlagen in EP 257 308, die zusammen mit der Monomerlösung aufgebracht werden, führt nicht zu den gewünschten Produkten, da hierbei aus Sicherheitsgründen eine Mindeststarttemperatur eingehalten werden muß, die deutlich über der einer nicht-thermisch aktivierbaren Radikalbildung liegt. Diese hohe Starttemperatur führt zu kurzen Polymerketten und damit zu anwendungstechnisch schlechten Eigenschaften.

In der EP 123 500, der US 4 443 492 und der EP 054 841 wird ein Waschprozeß zur Nachbehandlung des mittels elektromagnetischer oder korpuskularer ionisierender Strahlung polymerisierten Vlieses beschrieben. Dies führt aber zu einer hohen Abwasserbelastung mit niedermolekularen und unvernetzten Polyacrylsäuren. Die damit erreichte schnellere Wasseraufnahme kann dies nicht ausgleichen.

In der EP 223 908 wird die kontinuierliche Herstellung eines wasserabsorbierenden Flächengebildes beschrieben. Die Polymerisationsreaktion des auf das Vlies aufgebraachten Monomeren wird durch einen großen Überschuß an Radikalbildnern gestar-

- 2 -

tet. Dies führt zu Produkten mit einem sehr hohen Anteil an Restmonomeren und einem geringen Absorptionsverhalten unter Druck. Außerdem ist es schwierig eine Lösung von Acrylsäure und z.B. Kaliumperoxid (Beispiel 1, EP 223 908) aufzubewahren, ohne daß es zu Reaktionen mit der aktivierten Doppelbindung kommt, wodurch der Gehalt der oxidischen Katalysatorkomponente in der Monomerlösung bei der Zwischenlagerung rasch abnimmt.

In der EP 251 314 werden die In-Situ-Polymerisate, die nach der radikalischen Polymerisation Restmonomergehälte im Prozentbereich aufweisen, mit elektromagnetischer und korpuskularer Strahlung bis zu 100 Mrad bestrahlt. Diese aufwendige und wegen der Sicherheitsmaßnahmen auch teure Technik führt zu einer unkontrollierten Nachvernetzung und zu einer Vergilbung der Produkte. Zwar steigt die Schnelligkeit der Wasseraufnahme, nicht aber gleichzeitig die Wasseraufnahmekapazität.

In der EP 257 308 soll die Senkung der Restmonomeren durch Nacherhitzung des noch feuchten Polymerisates auf 100 - 250°C über einen längeren Zeitraum (15 Minuten) erreicht werden. Dies führt zur Abdestillation der Acrylsäure (Siedepunkt 140°C, Azeotrop mit Wasser bei 99,85°C, Advances in Chemistry, Series 116, Azeotropic Data III, S.16). Dieser Weg, die Restmonomeren zu entfernen, bringt somit erhebliche Probleme bei der Abluftwäsche mit sich und ist auch eine Verschwendung der Ausgangsstoffe. Die im Abluftstrom vorhandene Acrylsäure kann nämlich nicht wiederverwendet werden, da der üblicherweise in der technischen Acrylsäure eingesetzte Polymerisationsinhibitor Hydrochinonmonomethylether sich ebenfalls im Abgas befindet.

In der EP 290 814 wird zur Reduzierung der Restmonomerenmenge die Bestrahlung mit UV-Licht vorgeschlagen, was jedoch einen erhöhten Investitionsbedarf und, bedingt durch das Beschlagen der Lampen, auch einen erhöhten Wartungsaufwand erfordert. Ferner zeigt sich, daß diese Methode zur Restmonomerenvernichtung nur funktioniert, wenn das nachzubehandelnde Polymer einen Wassergehalt von mindestens 20 Gew.-% und außer dem Wasser noch nicht abreagierte Peroxide enthält. Da bei der exothermen Polymerisation der Wassergehalt wegen der großen Oberfläche der In-Situ-Polymerisate stark absinkt, muß also wieder Wasser auf das Vlies aufgebracht werden. Dies ist energetisch und wirtschaftlich ungünstig, da dieses Wasser nach der Bestrahlung wieder abgedampft werden muß.

- 3 -

Aufgabe der Erfindung ist es, die bisher bekannten wasserabsorbierenden Flächengebilde, hergestellt aus einem Faservlies und einem auf dem Faservlies in-Situ erzeugten Polymerisat hinsichtlich der Wasseraufnahme unter Druck, der Retention und des Gehalts an Restmonomeren und löslichen Anteilen zu verbessern und gleichzeitig das Herstellungsverfahren technisch einfach und wirtschaftlich zu gestalten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man für die Polymerisation neben den radikalischen, nicht thermisch aktivierbaren Initiatoren, die bevorzugt Redox-Systeme sind, zunächst wenigstens einen thermisch aktivierenbaren Radikalbildner, bevorzugt auf der Basis einer Azoverbindung, einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden Flächegebilden, die aus einem wasserabsorbierenden Polymer und einem vorfabrizierten Faservlies bestehen, wobei das vorfabrizierte Faservlies mit einer Lösung, welche teilneutralisierte Acrylsäure und mindestens einen Vernetzer enthält, getränkt wird, auf eine bestimmte Beschichtungsmenge abgequetscht und anschließend die so auf den Faservlies-Träger aufgebrachte Monomerlösung polymerisiert wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polymerisation in Gegenwart von nicht thermisch aktivierbaren, radikalischen Initiatoren sowie zusätzlich von thermisch zu aktivierenden Radikalbildnern durchgeführt wird.

Bevorzugt wird als nicht thermisch aktivierbarer, radikalischer Starter ein Redox-System verwendet.

Die erfindungsgemäß zusätzlich zum nicht thermisch aktivierbaren Radikalstarter eingesetzten thermisch aktivierbaren Radikalstarter sind beispielsweise Peroxide, die in überschüssiger Menge, bezogen auf die reduzierend wirkende Komponente des Redoxsystems eingesetzt werden, organische Peroxide, insbesondere organische Di-peroxide sowie besonders bevorzugt Azoverbindungen mit geeigneter Halbwertszeit.

Der erfindungsgemäß zusätzlich eingesetzte thermisch aktivierbare Radikalstarter kann entweder auf das monomerbeschichtete Vlies aufgesprüht oder wegen der homogenen Verteilung besser direkt als gelöste Verbindung mit der Monomerlösung auf das Träservlies aufgebracht werden. Der so aufgebrachte thermisch aktivierbare Radikalbildner wird durch die Reaktionswärme der exothermen Polymerisation aktiviert und liefert so die Radikale, die nötig sind, um die Polymerisation fortzusetzen.

- 4 -

Die als thermisch aktivierbare Radikalbildner eingesetzten Verbindungen müssen, um ausreichend wirksam zu sein, so gewählt werden, daß sie in der vorgelegten Monomerlösung nicht, dafür aber im Verlauf der Polymerisation oder nach thermischer Anregung, spätestens jedoch bei 110 °C mit einer Halbwertszeit von weniger als 60 Minuten zerfallen.

Man kann durch die Auswahl des thermisch aktivierbaren Radikalstarters den Zeitpunkt einstellen, zu welchem die durch diese Verbindung ausgelöste Polymerisation einsetzt. Dadurch können die anwendungstechnischen Eigenschaften beeinflußt werden. Durch die Menge der homogen im Polymer verteilten thermisch aktivierbaren Starters kann man die Menge der verbleibenden Restmonomeren minimieren. Auch ist es möglich, eine Mischung von mehreren thermisch aktivierbaren Startern in unterschiedlichen Konzentrationen einzusetzen. Aus wirtschaftlichen Gründen sollte nur eine solche Menge an thermisch aktivierbaren Startern zugesetzt werden, wie bei der Monomerenvernichtung noch effektiv wirksam ist.

Als bevorzugte thermisch aktivierbare Starter können Azoverbindungen wie z.B. 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochlorid, Azobis (2-Amidinopropan)dihydrochlorid (A.B.A.H.) oder Azo-bis-cyanopentansäure verwendet werden (Vertrieb: Firma Wako). Die Zerfallstemperaturen dieser beispielhaft genannten Azoverbindungen sind bekannt. Obwohl erfahrungsgemäß die Halbwertstemperatur in einer Acrylatlösung um einige Grad höher liegt, kann dieser Wert zur Orientierung dienen.

Als Basismaterial ist jedes offenstrukturierte, flächenförmige Fasergebilde, wie z.B. Vliese und Gewebe geeignet, die nach Druckbelastung aufgrund ihrer Elastizität ein Wiederaufstehvermögen aufweisen. Bevorzugt werden hydrophile Nonwovens, wie z.B. die von der Firma Sandler unter dem Handelsnamen Sawafill vertriebenen Polyesterstapelvliese eingesetzt. Diese Nonwovens werden in Rollen mit einer Breite von 1,50 m oder mehr hergestellt und vertrieben. Als "Nonwoven" werden solche Materialien betrachtet, die auch von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Assoziation) in deren Definition einbezogen werden. Da Sauerstoff ein enormes Inhibitionsvermögen für Polymerisationsreaktionen hat und die auf dem Nonwoven aufgebrachte Monomerlösung eine sehr große Oberfläche aufweist, muß durch geeignete technische Maßnahmen der Sauerstoffgehalt vor und während der Polymerisation in der ganzen Apparatur abgesenkt werden. Anzustreben sind Sauerstoffgehalte in der Atmosphäre

von unter 100 ppm. Messbar sind solch geringe Sauerstoffspuren z.B. mit Geräten der Firma Systech (Typen EC 91 oder EC 90M) oder Orbisphere (System MOCA).

Als Monomer für das wasserabsorbierende Polymer kommt vor allem Acrylsäure in teilweise neutralisierter Form als Natrium, Kalium oder Ammoniumsalz oder deren Mischung in Frage. Die Zumischung von anderen Monomeren ist möglich. Der Gehalt an Monomeren beträgt üblicherweise 2-8 mol/l. Zur Monomerlösung wird ferner ein Vernetzer in einer Menge von 0,02-1,0 mol% bezogen auf den Monomergehalt, der thermisch aktivierbare Starter oder die Starterkombination in einer Menge von 0,01-0,5 mol% bezogen auf den Monomergehalt sowie die reduzierende Komponente des Redoxpaares (z.B. Ascorbinsäure), welches die Reaktion einleitet in einer Menge von 0,005-0,1-mol%-bezogen auf die Monomeren zugesetzt. Als Vernetzer kommen Verbindungen mit zwei oder mehreren einpolymerisierbaren monoolefinischen oder mit Carboxylgruppen reaktionsfähigen Gruppen oder solche Verbindungen, die mindestens eine mit Carboxylgruppen reaktionsfähige Gruppe und mindestens eine polymerisationsfähige, monoolefinische Gruppe enthalten, wie z.B. Methylenbisacrylamid, Triallylamin, Trimethylolpropantriacyrlat, Ethylenglycolbisglycidylether oder der Bismethacrylsäureester von Triethylenglykol um nur einige zu nennen, in Frage. Die Monomerlösung wird bei einer Temperatur von 5-40°C im Foulardbad vorgelegt. Auch sollten etwas Sauerstoff (1-10 ppm) in der Monomerlösung belassen werden, um eine vorzeitige Polymerisation, ausgelöst durch den Zerfall des bevorzugten Azostarters, zu verhindern. Dies ist nötig, da der üblicherweise zugesetzte Stabilisator Hydrochinonmonomethylether nur in Gegenwart von Sauerstoff wirkt.

Das trockene Vlies wird zunächst zur Verdrängung der enthaltenen Luft durch zwei Quetschwalzen durchgeführt und sodann durch einen mit Monomerlösung gefüllten Trog gezogen. Anschließend wird das imprägnierte Nonwoven wiederum durch zwei Quetschwalzen geführt, was den Effekt hat, für eine gleichmäßigere Verteilung der Monomerlösung auf dem Vlies und gleichzeitig für eine konstante und über den Anpreßdruck einstellbare Flottenmenge zu sorgen. Solche Apparate zur Imprägnierung sind aus der kontinuierlichen Färbereitechnik (Klotzen) bekannt und werden im allgemeinen Foulards genannt. Eine Beschreibung findet man beispielsweise im Ullmann Bd 22, S.711. Außer über den Anpreßdruck kann die aufgebrachte Flottenmenge noch über die Viskosität der Monomerlösung, die Fördergeschwindigkeit, die Hydrophilie und die Dicke des Trägermaterials eingestellt werden. Die Anwendung einer solchen Technik zur Aufbringung von Monomerlösung auf ein vorgefertigtes Substrat ist in der EP 54 841 prinzipiell bereits beschrieben.

Nach Aufbringung der Monomerlösung wird das imprägnierte Gewebe weiterbewegt und durch Aufsprühen der wässrigen Lösung von 0,005-1,0 mol% (bezogen auf Monomer) der Oxidationskomponente die Polymerisation gestartet. Als Oxidationskomponente kommen wasserlösliche oder in Wasser dispegierbare anorganische Oxide wie z.B. Wasserstoffperoxid oder Kaliumpersulfat oder organische Verbindungen wie beispielsweise t-Butylhydroperoxid in Frage. Es wird eine möglichst feine Verteilung dieser Katalysatorkomponente über das imprägnierte Gewebe angestrebt, ohne daß es dabei zum Austreten von unerwünschten Nebeln aus der Apparatur kommt. Über die Düsenform, die Anzahl der Düsen, die Menge des zugesetzten Stickstoffstroms und die Verdünnung mit Wasser läßt sich die Feinheit der Verteilung einstellen. Es kann vorteilhaft sein, die Lösung der Oxidationskomponente in einer vorgekühlten Form (0-20°C) aufzubringen.

Die durch die bevorzugt verwendete Redoxreaktion gestartete exotherme Polymerisation muß mit ausreichendem Umsatz ablaufen, um die bereits mit der Monomerlösung zugesetzten Azoinitiatoren zum Zerfall zu bringen, wodurch es zu einer weiteren Bildung von Radikalen und damit zur weiteren Polymerisation kommt, die die noch verbliebenen Monomeren erfasst. Die maximale Polymerisationstemperatur läßt sich durch die effektive Konzentration der Monomerlösung, die Starttemperatur, die Art und die Konzentration der Redoxstarter einstellen. Auch ist es möglich, den weiteren Fortgang der Polymerisation durch Wärmezufuhr zu unterstützen, womit parallel zur abschließenden Polymerisation der Trocknungsgrad des Endprodukts verbessert werden kann. Geeignet zur Wärmezufuhr ist z.B. überhitzter Wasserdampf, heißer Stickstoff oder Strahlungswärme, wie sie z.B. von IR-Dunkelstrahlern erzeugt wird.

Da die Polymerisation aber auch so geführt werden kann, daß am Ende, z.B. ein trockenes Polymervlies erhalten wird, kann dieses in der erhaltenen Form gelagert, transportiert und weiterverarbeitet werden. Gegebenenfalls wird das zunächst erhaltene erfindungsgemäße Material erneut dem Polymerisationsprozeß zugeführt. Ebenso kann das erfindungsgemäße Material einer oberflächenvernetzenden Nachbehandlung beispielsweise mit Polyolen, Alkylenglykol-glycidylethern und/oder Alkylencarbonaten unterworfen werden. Zur weiteren Verarbeitung können solche Verfahrensschritte, wie z.B. Brechen, Schneiden, Walzen, Stanzen und Aufrollen gehören. Das fertige erfindungsgemäße Material enthält überlicherweise weniger als 20%, vorzugsweise weniger als 10% Wasser. Gegenüber den bisher beschriebenen In-Situ-Polymerisaten zeichnen sich die erfindungsgemäßen Produkte durch eine bessere Wasseraufnahme

- 7 -

unter Druck, durch eine bessere Wasserretention unter Druck und durch geringere Gehalte an Restmonomeren und löslichen Anteilen aus.

Das so gebildete In-Situ-Polymerisat findet seinen Einsatz vor allem in der Hygieneindustrie, speziell in Wegwerfwindeln und in Damenbinden sowie im Sanitärbereich. Es ist aber auch eine Verwendung in Pflanzmatten oder bei der Lagerung von flüssigkeitsabsondernden Nahrungsmitteln in flachen Schalen möglich. Die Bahnware kann nach Polymerisation und Trocknung entweder in der Produktionsbreite zu Rollen aufgewickelt oder vorher auf die spätere Verarbeitungsbreite hin geschnitten werden.

Angewendete Testmethoden:

Absorption:

Zur Bestimmung der Absorption werden 5 cm² des In-Situ-Polymerisates in einen Teebeutel eingeschweißt und für 20 Minuten in 0,9%-iger Kochsalzlösung getaucht. Der Teebeutel wird aus der Lösung genommen und 10 Minuten abtropfen gelassen und gewogen. Einen Teebeutel ohne In-Situ-Polymerisat läßt man als Blindwert mitlaufen:

$$\text{Absorption} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert}}{5 \text{ cm}^2} - \text{Einwaage}$$

Absorption unter Druck:

Die Aufnahme unter Druck (Druckbelastung 20 g/cm² = 0,3 Psi, bzw 60 g/cm² = 0,9 Psi) wird nach einer Modifikation der in der EP 339 461, Seite 7, beschriebenen Methode bestimmt: In einem Zylinder mit Siebboden (Durchmesser 6 cm) wird ein passend ausgeschnittenes kreisförmiges Stück des In-Situ-Polymerisats gelegt und mit einem Stempel belastet, der einen Druck von 20 g/cm² (60 g/cm²) ausübt. Der Zylinder wird anschließend in eine Schale mit 0,9%iger Kochsalzlösung gestellt, wo man den Superabsorber eine Stunde lang 0,9% ige Kochsalzlösung saugen läßt.

$$\text{Absorption unter Druck} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Einwaage}}{28,26 \text{ cm}^2}$$

Retention:

- 8 -

Bei der Retention wird wie bei der Absorption verfahren, mit dem Unterschied, daß der Teebeutel nach dem Abhängen in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1400 Upm) 5 Minuten geschleudert wird.

$$\text{Retention} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert} - \text{Einwaage}}{5 \text{ cm}^2}$$

Lösliche Anteile:

Ca. 1,0 g des In-Situ-Polymerisates werden mit 185 ml 0,9% -iger NaCl-Lösung eine Stunde lang im 250 ml Schliffenmeierkolben mittels eines 3 cm langen Rührfisches bei 500 Upm gerührt. Danach wird mittels einer Saugflasche abfiltriert. 20,00 g des Filtrates werden mittels Natronlauge auf den pH 10,0 hochgestellt und mit 0,1n HCl bis auf einen pH von 2,70 titriert. Aus dem Verbrauch der HCl wird der Anteil der löslichen Anteile berechnet, wobei selbstverständlich Comonomereinheiten ohne Carboxylgruppen nicht erfaßt werden und gegebenenfalls zu korrigieren sind..

Restmonomeren:

Die Restmonomeren werden ebenfalls aus obigem Filtrat mittels HPLC-Methode bestimmt und nach dem Verfahren des inneren Standards ausgewertet.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiele 1:

0,9282 g (0,0068 mol) Triallylamin, 309,4 g (4,3 mol) Acrylsäure, 311 g Wasser und 240,4 g (3,005 mol) Natronlauge werden unter Kühlung zusammengegeben. Zu dieser Monomerlösung werden die Lösungen von 1,0 g (0,0028 mol) Azobis-(2-Amidino-propan)dihydrochlorid (A.B.A.H.) in 10 g Wasser und 0,45 g (0,0026 mol) Ascorbinsäure in 10 g Wasser gegeben. Diese Monomerlösung mit einem Neutralisationsgrad von 70% und einem Monomergehalt von 4,85 mol/l wird mit Stickstoff solange gespült, bis der restliche Sauerstoffgehalt in der Lösung bei 5-6 ppm liegt. (Messung mit OMI 196, Firma Orbisphere) und bei 20°C im Foulard vorgelegt. Anschließend wird ein 30 cm breites Polyesterstapelvlies (Sawafill 1122, Firma Sandler) in die unter einem

- 9 -

leichten Stickstoffüberdruck stehende Anlage eingeführt und durch den Foulard gezogen. Das imprägnierte Vlies wird zwischen zwei Rollen auf die gewünschte Beschichtungsmenge abgequetscht und durch Aufsprühen einer 1%-igen Wasserstoffperoxydlösung die Polymerisation gestartet. Ungefähr eine Minute danach ist die maximale Polymerisationstemperatur erreicht und die Polymerisation wird durch Zuschaltung von IR-Flächenstrahlern (Firma Elstein, Typ HLF, 400 Watt pro Strahler) vervollständigt.

Beispiel 2:

Es wurde genauso vorgegangen wie oben, nur wurde statt der oben angegebenen Menge an Azobis-(2-Amidinopropan)dihydrochlorid eine Kombination von 0,71 g (0,002 mol) Azobis-(2-Amidinopropan)dihydrochlorid und 0,56 g (0,002 mol) Azocyanopentansäure eingesetzt.

Beispiel 3:

Es wurde wie im Beispiel 2 vorgegangen, nur wurde die Azocyanopentansäure durch 0,65 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propanedihydrochlorid ersetzt und die Starter erst bei einer Temperatur von 5°C zur Monomerlösung gegeben und diese auch bei dieser Temperatur aufbewahrt. Die Reaktion wurde durch Aufsprühen einer 2%-igen Wasserstoffperoxydlösung ausgelöst. Im Anschluß an die Polymerisation wurde das In-Situ-Polymerisat mit einem vorgewärmten Stickstoffstrom getrocknet.

Beispiel 4:

135,7 g Acrylsäure (1,88 mol), 164,3 g KOH (45%-ig) (1,32 mol), 0,6 g Triallylamin, 0,3 g Trimethylolpropantriacylat und 0,5 g Ascorbinsäure werden unter Kühlung zusammengegeben. Dazu wird eine Lösung von 0,45 g A.B.A.H. in 2 g Wasser gegeben. Diese Lösung mit einer Monomerkonzentration von 6,2 mol/l und einem Neutralisationsgrad von 70% wurde bei 30°C aufgebracht. Durch Aufsprühen einer 1%-igen Lösung von t-Butylhydroperoxyd wurde die Reaktion ausgelöst und ohne weitere Energiezufuhr zu Ende geführt.

Beispiel 5:

Es wurde wie im Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde statt des Triallylamins 2,4 g (0,01 mol) Diethylen glycoldimethacrylat (Bisomer DEGMA, Hersteller ISC) eingesetzt.

Beispiel 6:

Es wurde wie im Beispiel 2 vorgegangen, nur wurde die Mengen der beiden Azoverbindungen verdreifacht.

Vergleichsbeispiele:

Beispiel 7:

Es wurde wie im Beispiel 1 vorgegangen mit der Ausnahme, daß die Azoverbindung A.B.A.H. ersatzlos weggelassen wurde.

Beispiel 8 (entspricht Beispiel 1 aus EP 257 308)

250 g (3,125 mol) 50%-ige Natronlauge, 265 g Wasser, 300 g (4,17 mol) Acrylsäure und 0,3 g (0,002 mol) N,N'-Methylenbisacrylamid wurden unter Eiskühlung zusammengegeben. Die wässrige Lösung hatte einen Neutralisationsgrad von 75% und eine Monomerkonzentration von 5,1 mol/l. Die Lösung wurde mit Stickstoff inertisiert und auf 50°C aufgeheizt. Sodann wurden 0,6 g (0,002 mol) Kaliumpersulfat zugesetzt. Diese Lösung wurde bei 50°C im Foulard vorgelegt und ein Polyesterstapelvlies damit imprägniert. Durch Aufsprühen einer 5%-igen Lösung von Natriumhydrogensulfit in Wasser wurde die Polymerisation gestartet, welche aber erst nach Aufbringung von 16 g der Hydrogensulfitlösung ansprang. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde auf 20% eingestellt und das In-Situ-Polymerisat wurde 15 Minuten bei 170°C in einen Umluft-trockenschrank erhitzt. Man erhält ein gelbliches, hartes Vlies.

Beispiel 9 (entspricht Beispiel 2 aus EP 223 908)

324 g (4,5 mol) Acrylsäure, 222 g (3,36 mol) feste 85%-ige KOH, 180 g Wasser und 1,0 g (0,006 mol) N,N'-Methylenbisacrylamid wurden unter Kühlung zusammengegeben. Zum Schluß wurden noch 1,9 g 35%-iges (0,0175 mol) Wasserstoffperoxid zugesetzt. Mit dieser Lösung wurde das oben beschriebene Polyester vlies beschichtet. Das imprägnierte Vlies wurde mittels IR-Dunkelstrahlern (Elstein) auf 100°C vorgeheizt und

- 11 -

mit einer 7%-igen Lösung von Monoethanolamin besprüht, woraufhin die Polymerisation einsetzte.

Die erhaltenen Produkte wurden auf ihre Eigenschaften untersucht; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Prüfergebnisse der Beispiele 1-9:

Beispiele	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Polymerbeladung	195 g/m ²	190 g/m ²	200 g/m ²	195 g/m ²	200 g/m ²	195 g/m ²	195 g/m ²	185 g/m ²	200 g/m ²
Absorption	4450 g/m ²	4560 g/m ²	4870 g/m ²	3860 g/m ²	7780 g/m ²	4830 g/m ²	6100 g/m ²	6200 g/m ²	5950 g/m ²
Retention	3705 g/m ²	3800 g/m ²	4050 g/m ²	3220 g/m ²	4980 g/m ²	3750 g/m ²	1320 g/m ²	1450 g/m ²	2840 g/m ²
AUL 0,3 Psi	3100 g/m ²	3200 g/m ²	3200 g/m ²	3110 g/m ²	4740 g/m ²	3160 g/m ²	1040 g/m ²	1130 g/m ²	1250 g/m ²
AUL 0,9 Psi	1250g/m ²	1340 g/m ²	1320 g/m ²	1650 g/m ²	1130 g/m ²	1380 g/m ²	<500 g/m ²	<500 ppm	<500 ppm
lösliche Anteile	3,10%	4,00%	4,10%	3,90%	3,70%	1,80%	18%	9,50%	5,50%
Restmonomere	450 ppm	280 ppm	320 ppm	420 ppm	430 ppm	180 ppm	6500 ppm	400 ppm	5800 ppm
Feuchte	4,50%	4,50%	4,40%	4,70%	4,35%	4,40%	6,30%	2,10%	4,30%

Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden Flächengebilden, die aus einem wasserabsorbierenden Polymer und einem vorfabrizierten Faservlies bestehen, wobei das vorfabrizierte Faservlies mit einer Lösung, welche teilneutralisierte Acrylsäure und mindestens einen Vernetzer enthält, getränkt wird, auf eine bestimmte Beschichtungsmenge abgequetscht und anschließend die so auf den Faservlies-Träger aufbrachte Monomerlösung polymerisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von nicht thermisch aktivierbaren, radikalischen Initiatoren sowie zusätzlich wenigstens eines thermisch aktivierbaren Radikalbildners durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht thermisch aktivierbare Radikalstarter ein Redoxsystem verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als thermisch aktivierbarer Radikalbildner wenigstens eine Azoverbindung verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der thermisch aktivierbare Radikalstarter eine Halbwertszeit von kleiner oder gleich 60 Minuten bei 110 °C aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Azoverbindungen 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochlorid, Azobis (2-Amidinopropan)dihydrochlorid (A.B.A.H.) und/oder Azo-bis-cyanopentansäure verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der thermisch aktivierbare Radikalbildner in Mengen von 0,01 bis 0,5, bevorzugt 0,01 bis 0,1 Mol%, bezogen auf die Monomerenmenge, eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbare Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren verwendet werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines, mindestens zwei funktionelle monoole-

- 14 -

finische oder mit Carboxylgruppen reaktionsfähige Gruppen enthaltenden Vernetzers durchgeführt wird.

9. Verwendung der Flächengebilde nach einem der Ansprüche 1 - 7 in Hygieneprodukten, insbesondere in Wegwerfwindeln und in Damenbinden sowie allein oder als Komponente im Sanitärbereich.

10. Verwendung der Flächengebilde nach einem der Ansprüche 1 - 8 in Pflanzmatten und in Lagerschalen, die der Lagerung von flüssigkeitsabsondernden Nahrungsmitteln dienen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/02114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D04H1/64 D06M14/26 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D04H D06M A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 303 518 (AMERICAN CYANAMIDE) 15 February 1989 see page 5, line 20 - line 44; claims; examples ---	1-8
Y	EP,A,0 370 646 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYU) 30 May 1990 see page 16, line 20 - line 57 see page 5, line 5 - line 12 ---	1-8
Y	EP,A,0 315 185 (MITSUBUSHI PETROCHEMICAL) 10 May 1989 see claims; example 3 ---	1-8
A	EP,A,0 530 438 (HOECHST CELANESE) 10 March 1993 see claims; example --- -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 1995

Date of mailing of the international search report

20.10.95

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heywood, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/02114

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 543 303 (CASELLA) 26 May 1993 see example 3 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02114

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-303518	15-02-89	AU-B-	2101088	02-03-89
		DE-A-	3878500	25-03-93
		JP-A-	1126310	18-05-89
		US-A-	4985518	15-01-91

EP-A-370646	30-05-90	CA-A-	2002016	21-05-90
		DE-D-	68917266	08-09-94
		JP-A-	2242975	27-09-90
		JP-B-	7053949	07-06-95
		KR-B-	9410048	21-10-94
		US-A-	5079034	07-01-92

EP-A-315185	10-05-89	JP-A-	1121306	15-05-89
		AU-B-	612193	04-07-91
		DE-A-	3882012	29-07-93
		DE-T-	3882012	18-11-93
		US-A-	4948659	14-08-90

EP-A-530438	10-03-93	US-A-	5453323	26-09-95

EP-A-543303	26-05-93	DE-A-	4138408	27-05-93
		CA-A-	2083417	23-05-93
		FI-A-	925288	23-05-93
		JP-A-	5230382	07-09-93
		US-A-	5331059	19-07-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 95/02114

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D04H1/64 D06M14/26 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D04H D06M A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 303 518 (AMERICAN CYANAMIDE) 15.Februar 1989 siehe Seite 5, Zeile 20 - Zeile 44; Ansprüche; Beispiele ---	1-8
Y	EP,A,0 370 646 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYU) 30.Mai 1990 siehe Seite 16, Zeile 20 - Zeile 57 siehe Seite 5, Zeile 5 - Zeile 12 ---	1-8
Y	EP,A,0 315 185 (MITSUBUSHI PETROCHEMICAL) 10.Mai 1989 siehe Ansprüche; Beispiel 3 ---	1-8
A	EP,A,0 530 438 (HOECHST CELANESE) 10.März 1993 siehe Ansprüche; Beispiel ---	1-8
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 1995

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

20.10.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heywood, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 95/02114

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 543 303 (CASELLA) 26.Mai 1993 siehe Beispiel 3 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 95/02114

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-303518	15-02-89	AU-B- 2101088	02-03-89
		DE-A- 3878500	25-03-93
		JP-A- 1126310	18-05-89
		US-A- 4985518	15-01-91

EP-A-370646	30-05-90	CA-A- 2002016	21-05-90
		DE-D- 68917266	08-09-94
		JP-A- 2242975	27-09-90
		JP-B- 7053949	07-06-95
		KR-B- 9410048	21-10-94
		US-A- 5079034	07-01-92

EP-A-315185	10-05-89	JP-A- 1121306	15-05-89
		AU-B- 612193	04-07-91
		DE-A- 3882012	29-07-93
		DE-T- 3882012	18-11-93
		US-A- 4948659	14-08-90

EP-A-530438	10-03-93	US-A- 5453323	26-09-95

EP-A-543303	26-05-93	DE-A- 4138408	27-05-93
		CA-A- 2083417	23-05-93
		FI-A- 925288	23-05-93
		JP-A- 5230382	07-09-93
		US-A- 5331059	19-07-94

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.